N° D'ORDRE :

SÉRIE U, N° 4

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

(MENTION SCIENCES)

PAR

M. Erling BOTOLFSEN

Ingénieur diplômé
de l'École des Hautes Études Techniques de Norvège (Trondhjem)

1re THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU CARBURE DE CALCIUM.

2e THÈSE. — PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 juillet 1922 devant la Commission d'examen.

MM. P. MULLER..... *Président.*
L. HACKSPILL. } *Examinateurs.*
CH. STAEHLING. }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1922

N° D'ORDRE :

SÉRIE U, N° 4

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG
(MENTION SCIENCES)

PAR

M. Erling BOTOLFSEN
Ingénieur diplômé
de l'École des Hautes Études Techniques de Norvège (Trondhjem)

1re THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU CARBURE DE CALCIUM.

2e THÈSE. — PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 17 juillet 1922 devant la Commission d'examen.

MM. P. MULLER..... *Président.*
L. HACKSPILL.. } *Examinateurs.*
CH. STAEHLING. }

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1922

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Doyen	P. MULLER, *prof.*	Chimie générale et chimie physique.
Doyen honoraire	E. BATAILLON	

Professeurs

A. DENJOY	Mathématiques générales.
G. VALIRON	Calcul différentiel et intégral.
H. VILLAT	Mécanique.
M. FRÉCHET	Analyse supérieure.
E. ESCLANGON	Astronomie.
P. WEISS	Physique générale.
H. OLLIVIER	Physique générale.
E. ROTHÉ	Physique du Globe.
L. HACKSPILL	Chimie minérale.
H. GAULT	Chimie organique.
E. TOPSENT	Zoologie et Anatomie comparée.
C. HOUARD	Botanique.
E. TERROINE	Physiologie générale.
J. DE LAPPARENT	Pétrographie.
M. GIGNOUX	Géologie et Paléontologie.
E. CHATTON	Biologie générale.
E. BAUER	Physique mathématique.
E. CORNEC	Chimie appliquée.
H. LABROUSTE	Physique du Globe.
G. RIBAUD	Physique générale
F. VLÈS	Physique biologique.

Secrétaire A. RENARD

A MONSIEUR Louis HACKSPILL

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

A MES PARENTS

Juillet 1922.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548024_0047

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU CARBURE DE CALCIUM

Par Erling BOTOLFSEN

INTRODUCTION

Le carbure de calcium donne lieu à un grand nombre de réactions qui peuvent s'expliquer par sa dissociation.

Ainsi, chauffé dans le vide avec les chlorures alcalins il met le métal en liberté avec formation de chlorure de calcium mêlé de charbon.

Ces dernières réactions ont été étudiées par MM. L. Hackspill et Ch. Staehling (1). Leurs recherches sur le sujet ont eu pour résultat un brevet, n° 464.469, 1913.

Les auteurs expliquent cette réaction par la mise en liberté du calcium provenant de la dissociation du carbure. D'après les indications qu'on trouve, cette dissociation semble être faible aux températures pas trop élevées. Il paraît cependant que la réaction entre le carbure de calcium et les chlorures alcalins s'accélère dès qu'on a formation du chlorure de calcium. Or, la dissociation du carbure est influencée par la présence de chlorure de calcium, peut-être par l'intermédiaire d'un sous-chlorure. Il se produit par conséquent les réactions suivantes :

$$CaC^2 = Ca + 2C ;$$
$$2MCl + Ca = CaCl^2 + 2M ;$$
$$CaC^2 + CaCl^2 = Ca^2Cl^2 + 2C ;$$
$$Ca^2Cl^2 = CaCl^2 + Ca ;$$
$$2MCl + Ca = CaCl^2 + 2M ;$$
$$\overline{2MCl + CaC^2 = CaCl^2 + 2M + 2C.}$$

(1) Hackspill et Staehling, *Bulletin de la Société Chimique*, 1914, t. XV, p. 532.

En expliquant le mécanisme de ces réactions par la dissociation du carbure de calcium, nous avons eu l'intention de contribuer quelque peu à l'étude de cette dissociation.

Dans ce but, nous avons essayé de préparer le carbure chimiquement pur à l'aide du procédé indiqué par H. Moissan, c'est-à-dire par la décomposition à 150° de l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium.

Pendant cette préparation nous avons remarqué que la décomposition de l'acétylure ammoniacal semblait s'effectuer autrement que par le processus indiqué par Moissan. Cela nous a conduit à entreprendre des recherches méthodiques sur ce sujet.

La décomposition de l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium, nous a amené à reprendre l'étude du calcium-ammonium, ainsi que sa décomposition.

Toujours dans l'intention d'étudier la dissociation du carbure, nous avons essayé sa préparation par l'union directe de ses éléments.

Enfin, nous sommes revenus à notre sujet principal en commençant des recherches sur la dissociation du carbure de calcium. Bien que ces recherches ne nous aient pas conduits à des résultats définitifs nous pouvons cependant fournir quelques éclaircissements sur cette question.

Notre travail comprend quatre parties :

Première partie : Etude de la décomposition de l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium.

Deuxième partie : Etude sur le calcium-ammonium.

Troisième partie : Etude de la formation du carbure de calcium à partir de ses éléments.

Quatrième partie : Dissociation du carbure de calcium.

Ce travail a été fait au laboratoire de chimie minérale de l'Institut de Chimie de l'Université de Strasbourg sous la direction de M. L. Hackspill, professeur de chimie minérale.

Qu'il nous soit permis d'adresser ici, à notre maître, tous nos sentiments de profonde reconnaissance, tant pour l'accueil bienveillant qu'il nous a réservé dans son laboratoire, que pour ses encouragements et les conseils éclairés qu'il nous a toujours prodigués.

Nous adressons également nos très vifs remerciements à M. P. Remy, préparateur à la Faculté des Sciences, pour les conseils qu'il nous a donnés pour la rédaction de la thèse en français.

Qu'il nous soit enfin permis d'exprimer ici à M. P. Muller, doyen de la Faculté des Sciences, directeur de l'Institut de Chimie, ainsi qu'à MM. les professeurs, notre vive reconnaissance pour l'amabilité et la sympathie avec laquelle ils ont accueilli l'étranger.

PREMIÈRE PARTIE

Etude de la décomposition de l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium.

Moissan a indiqué une préparation des acétylures acétyléniques de potassium, de sodium, de lithium et de calcium par l'action de l'acétylène sur les métaux ammoniums (1).

Pour les acétylures il a établi les formules respectives suivantes : C^2K^2. C^2H^2, $C^2Na^2.C^2H^2$, $C^2Li^2.C^2H^2.2NH^3$, $C^2Ca.C^2H^2.4NH^3$.

Moissan a trouvé que ces composés se dissocient en donnant les acétylures ou carbures correspondants : C^2K^2, C^2Na^2, C^2Li^2, C^2Ca.

Plus tard, il a également remarqué qu'on peut obtenir les acétylures acétyléniques de cæsium et de rubidium, qui peuvent fournir les carbures de ces métaux par une méthode identique à celle employée pour les métaux alcalins et pour le calcium (2).

Moissan a donné des détails expérimentaux sur les recherches rappelées ci-dessus (3).

Voici ce qu'il indique concernant l'action de l'acétylène sur le calcium-ammonium : « Nous obtenons dans le cas du calcium de beaux cristaux prismatiques transparents, ayant l'apparence du chlorhydrate d'ammoniaque, qui se dissocient avec facilité à la température ordinaire en dégageant de l'acétylène et de l'ammoniac dans la proportion d'un volume d'acétylène et de quatre volumes d'ammoniac. Ce nouveau composé répond à la formule $C^2Ca.C^2H^2.4NH^3$. C'est donc ou bien une combinaison de carbure de calcium et

(1) H. Moissan, *Compt. Rend.*, 1898, t. CXXVII, p. 911.
(2) H. Moissan, *Compt. Rend.*, 1903, t. CXXXVI, p. 1217.
(3) H. Moissan, *Compt. Rend.*, 1898, t. CXXVII, p. 912.

d'acétylène ou un nouveau carbure de calcium ammoniacal $C^4H^2Ca\ 4NH^3$. La facilité de dissociation de ce composé nous fait adopter la première formule. L'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium, comme celui de lithium, se forme avec dégagement de gaz éthylène. De même que les dérivés du lithium, projeté dans l'eau il devient incandescent et chaque particule s'entoure d'une flamme. A la température de 150° sa décomposition est complète, et il laisse un carbure de calcium qui a été analysé, de formule C^2Ca, très pulvérulent, qui se décompose au contact de l'eau privée d'air avec incandescence. L'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium est décomposé à la température ordinaire par le chlore, l'acide carbonique et l'acide sulfureux. Dans les trois cas la réaction se produit avec incandescence ».

En cherchant à préparer le carbure de calcium pur d'après cette méthode, nous n'avons pas obtenu tout à fait le même résultat que Moissan. Nous avons été amenés — après de nombreuses recherches — à admettre que la décomposition de l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium s'effectue d'une façon différente.

Matières premières.

Calcium. — Nous avons employé du calcium industriel que nous avons purifié par distillation fractionnée dans le vide.

Dans ce but nous l'avons placé dans un tube de fer, d'une longueur de 12 cm. et d'un diamètre de 2 cm. 5, fermé à une extrémité.

Ce tube de fer est introduit dans un tube de quartz opaque, superficiellement vitrifié, d'une longueur de 45 cm. et d'un diamètre de 3 cm. intérieur. Le tube de quartz, qui est également fermé à une extrémité, est bouché à l'aide d'un bouchon en caoutchouc. Le bouchon est traversé par deux tubes, l'un de fer, l'autre de verre. Le tube de fer a une

longueur de 45 cm. et un diamètre de 1 cm. ; il est refroidi intérieurement par un courant d'eau et sert à condenser le calcium qui distille. Le tube de verre fait communiquer l'appareil avec une pompe à vide; son diamètre intérieur est d'environ 0 cm. 5. Pour protéger le bouchon en caoutchouc

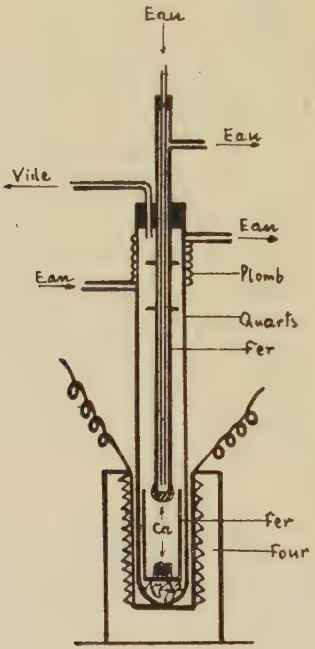


Fig. 1.

contre le rayonnement de chaleur pendant le chauffage, le tube de fer refroidi porte deux plaques circulaires de fer. Il est également avantageux de refroidir la partie supérieure du tube de quartz.

Le tube de quartz ainsi préparé est placé dans un four électrique — où il est lui-même entouré d'un fil de résistance — et mis en communication avec la pompe à vide.

Après avoir établi le vide dans l'appareil on élève la tem-

pérature jusqu'au point de fusion du calcium, et après avoir maintenu cette température pendant quelques minutes on laisse refroidir.

Le tube de fer refroidi est alors recouvert d'une couche de calcium impur, renfermant les impuretés volatiles, en particulier du sodium.

Après avoir enlevé cette couche et rétabli le vide à nouveau on dépasse la température de 800° en recueillant du calcium pur.

On conduit la distillation de façon qu'il reste encore du calcium non distillé dans le tube de fer. Ce dernier contient les impuretés non volatiles, pour la plus grande partie de la chaux.

Le calcium qu'on obtient d'après cette méthode est cristallisé, d'une couleur blanche et argentée. Plus vite on effectue la distillation plus les cristaux sont petits et plus le métal est homogène. Le calcium fractionné a été analysé. Il a été précipité sous forme d'oxalate, ou le volume d'hydrogène qu'il dégage avec l'eau a été mesuré. Ces analyses nous ont indiqué une teneur en calcium de plus de 99 o/o.

On voit que le principe pour la distillation fractionnée du calcium est le même qui a déjà été employé par M. Guntz pour la préparation des métaux alcalino-terreux (1).

Ammoniac. — Dans les recherches préliminaires nous nous sommes servi de l'ammoniac obtenu par la réaction d'une solution de chlorure d'ammonium sur la soude caustique.

Pour les recherches principales nous avons employé de l'ammoniac synthétique (2).

Le gaz a été soigneusement desséché et purifié. Il passe d'abord dans deux tubes, d'une longueur de 50 cm. et d'un

(1) Guntz, *Ann. de Chimie et de Physique*, 1907, t. X, p. 437.

(2) Nous remercions M. Georges Claude qui a bien voulu nous procurer à cette occasion une bouteille d'ammoniac synthétique, fabriqué à l'Usine de Montereau.

diamètre de 1 cm. 3, remplis de soude fondue. Ensuite il traverse deux autres tubes de mêmes dimensions, remplis d'amidure de sodium. L'ammoniac, après ce traitement, est entièrement absorbé dans l'eau distillée.

Acétylène. — L'acétylène a été préparé à partir de carbure de calcium industriel.

Ce gaz a également été purifié, d'abord par passage dans un barboteur à acide sulfurique concentré et après par quatre tubes, d'une longueur de 50 cm. et d'un diamètre de 1 cm. 3 ; les deux premiers sont remplis de bichromate de potassium, le troisième de soude caustique et le quatrième d'anhydride phosphorique. L'acétylène, ainsi purifié, est complètement absorbé par le chlorure cuivreux ammoniacal.

Nous avons aussi fait quelques essais avec de l'ammoniac et de l'acétylène qui, avant d'entrer en réaction, ont été fractionnés. Pour l'ammoniac il suffit de le faire passer dans un récipient refroidi à la neige carbonique où il se liquéfie, et d'où on peut le laisser se dégager à nouveau. Quant à l'acétylène on le solidifie à l'aide de l'air liquide. Revenu à la température ordinaire il se sublime lentement.

Les essais avec ces gaz d'une grande pureté n'ont pas donné des résultats qui diffèrent des autres.

Appareil et détails d'un essai.

Environ 2 décigrammes de calcium distillé sont placés dans un tube en U, de verre ordinaire ou de verre pyrex.

Le tube en U communique avec les générateurs des gaz ammoniac et acétylène — par B — ainsi que — par C — avec un tube abducteur qui débouche sous le mercure. On peut faire réagir le gaz en question en tournant le robinet correspondant (voir fig. 3).

L'appareil est entièrement en verre et toutes ses parties sont soudées les unes aux autres. Dans le cas où le tube en U est en pyrex on est obligé de faire les joints avec les autres parties de l'appareil à l'aide du mastic Golaz.

Le tube en U est d'abord rempli d'ammoniac et dès qu'on a introduit le calcium, la branche A est tout de suite scellée à l'endroit de l'étranglement.

Le tube en U est alors entouré de neige carbonique placée dans un vase Dewar. On fait arriver l'ammoniac qui se condense dans le tube par suite du refroidissement, et qui provoque la formation du calcium-ammonium, produit bleu foncé ou mordoré, peu soluble dans l'ammoniac liquide qu'il fixe cependant en donnant une pâte (1).

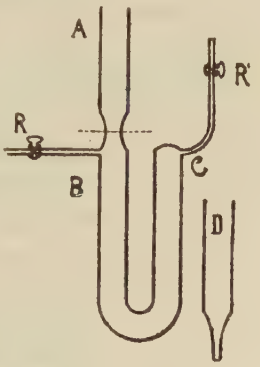


Fig. 2.

Quand le calcium-ammonium a rempli la courbure du tube en U on arrête le courant d'ammoniac et on fait passer l'acétylène.

L'acétylène réagit en donnant un précipité blanc, encore moins soluble dans l'ammoniac liquide que le calcium-ammonium. Ce corps blanc est l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium signalé par Moissan.

On accélère fortement la réaction en enlevant de temps en temps le mélange réfrigérant, car, l'ébullition de l'ammoniac provoquée par l'élévation de la température, agite vivement toute la masse.

La formation d'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium est terminée quand le corps solide dans le tube en U est complètement blanc et l'ammoniac surnageant a perdu toute coloration bleue.

---

(1) Moissan. *An. de Chimie et de Physique*, 1899, p. 324

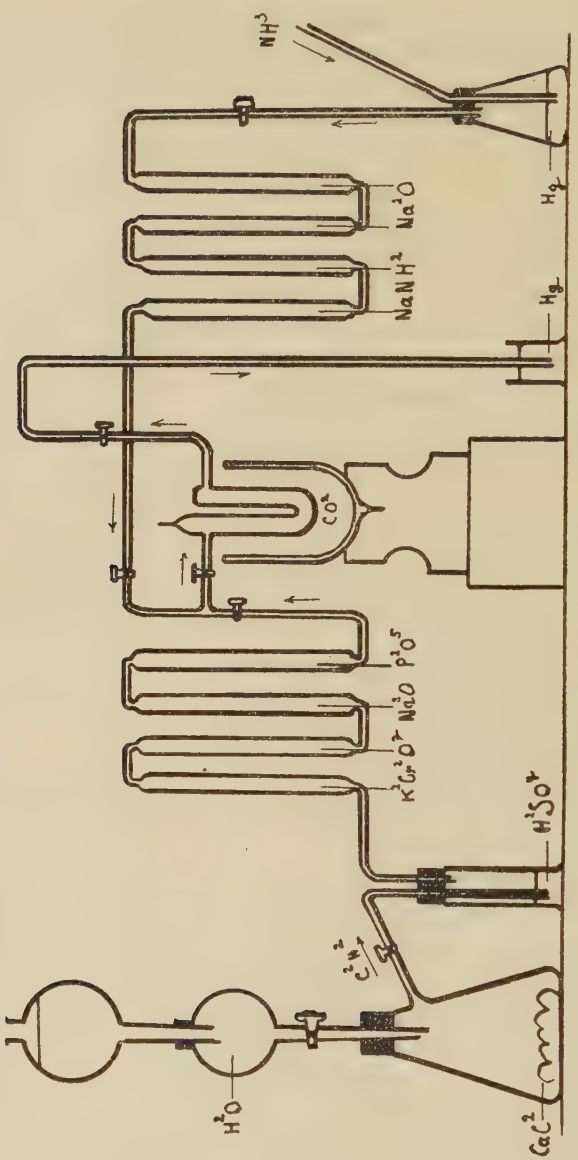

NH3
Na2O
NaNH2
Hg
Hg
CO2
P2O5
NaO
K2Cr2O7
H2SO4
C2H2
H2O
CaCl2

Fig. 3.

On enlève alors le mélange réfrigérant et, après avoir laissé se dégager les gaz en excès, on ferme le robinet qui amène l'acétylène.

La figure 3 représente le dispositif pour cettephase de l'opération.

On chauffe ensuite le tube en U jusqu'à 150° au moyen d'un bain d'huile, les gaz provenant de la décomposition de l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium sortant par le tube abducteur débouchant sous le mercure.

Après ce chauffage à 150° Moissan a traité le produit restant par l'eau dans le vide.

Nous avons cependant continué le chauffage jusqu'aux températures supérieures à 150°. Dans ce but le tube en U, fermé à l'aide des robinets R et R' est retiré de l'appareil et mis en communication avec la trompe à mercure. Après avoir fait le vide dans les tubes de jonction, on ouvre le robinet conduisant au tube en U, et on le chauffe au moyen d'un four électrique.

Pour pouvoir ensuite traiter le produit chauffé par l'eau, on soude un entonnoir D à l'autre branche du tube en U que l'on remplit avec de l'eau distillée et bouillie. Alors on n'a qu'à ouvrir le robinet pour introduire l'eau dans le tube.

Quant aux analyses de gaz nous les avons faites sur la cuve à mercure. Les réactifs absorbants employés sont : pour l'ammoniac, l'eau distillée ; pour l'acétylène, du chlorure cuivreux ammoniacal ou le réactif de MM. Lebeau et Damiens (1), savoir : une solution alcaline d'iodomercurate de potassium.

La décomposition de l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium.

L'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium que nous avons préparé a toujours été d'un beau blanc.

(1) Lebeau et Damiens. *An. de Chimie et de Physique*, 1917, p. 240.

Abandonné à la température ordinaire dans le vide le corps commence cependant à prendre une nuance brune. A mesure qu'on augmente la température, la coloration devient plus foncée et on arrive, vers la température de 500°, à obtenir un produit complètement noir.

Nous avons traité le produit noir par l'eau, nous avons dissous la chaux formée et nous avons soigneusement lavé le résidu noir; nous avons alors constaté que ce dernier est constitué par du charbon.

Outre cette mise en liberté de charbon on est frappé par le grand dégagement de gaz qu'on obtient pendant le chauffage au-dessus de 150°.

Les analyses montrent que ce gaz est consistué par de l'ammoniac, de l'acétylène et de l'hydrogène, ce dernier en plus grande quantité. Le dégagement continue jusqu'aux températures assez élevées.

Pendant le chauffage de 150° à 500°-600° on obtient généralement un gaz qui contient environ 75 o/o d'hydrogène. Mais, si l'on travaille avec grande précaution en élevant la température très lentement et proportionnellement au dégagement, on arrive à recueillir un gaz qui est de l'hydrogène ne renfermant que des traces d'ammoniac et d'acétylène.

En traitant le corps chauffé — soit à 150° soit à 400°, 500°, 600° — par l'eau, il se dégage un gaz. La réaction est très violente et se produit avec un grand dégagement de chaleur. Le gaz dégagé est constitué pour la plus grande partie par de l'acétylène. Il contient aussi de l'ammoniac et de l'hydrogène, seulement ces deux gaz sont en proportions inférieures. La décomposition de l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium s'effectue alors en donnant à côté du carbure de calcium — qui fournit l'acétylène — des composés qui, traités par l'eau, dégagent de l'ammoniac et de l'hydrogène.

Le résidu solide dans le tube en U renferme du cyanure de calcium, de la cyanamide et, naturellement, de la chaux formée par l'eau et du charbon mis en liberté. Le cyanure

et la cyanamide ont été caractérisés dans le filtrat aqueux. Le cyanure est précipité sous la forme de bleu de Prusse $(Fe(CN)^6)^3Fe^4$. La cyanamide est précipitée sous la forme de cyanamide d'argent — Ag^2CN^2 — après avoir fait digérer dans l'eau pendant 12 heures le produit chauffé (1).

Par la méthode de Kjeldahl nous avons également caractérisé des composés azoturés de calcium solubles dans l'eau.

La décomposition se produit aussi avec mise en liberté de calcium. Nous avons montré ce fait par l'expérience suivante :

L'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium est préparé dans un tube de fer fermé à une extrémité et placé dans un tube de pyrex. Pendant la préparation le tube de pyrex est fermé avec un bouchon en caoutchouc traversé par les tubes d'arrivée et de départ des gaz.

Après avoir chauffé le produit à 150° sous la pression atmosphérique, on remplace le bouchon primitif par un autre, traversé par un tube de fer refroidi intérieurement et par un tube de verre communiquant avec la pompe à vide.

Ensuite on chauffe la partie de l'appareil où se trouve le tube de fer renfermant l'acétylure en aspirant les gaz dégagés.

Le dispositif est sembable à celui dont nous nous sommes servi pour la distillation fractionnée du calcium.

A 600°-700° le tube de pyrex devient mou et se colle autour du tube de fer sans se briser et sans laisser entrer l'air. Nous avons chauffé jusqu'à 900° pendant 3 à 4 heures.

Après le chauffage le tube de fer intérieurement refroidi porte une couche goudronneuse ayant une odeur aromatique et provenant des produits de la polymérisation de l'acétylène. Quand on traite la couche avec l'acide chlorhydrique il se dégage un gaz, et dans la solution obtenue on précipite le calcium sous la forme d'oxalate.

---

(1) R. Perotti. *Gazz. chim. ital.*, 35, II, p. 228 ; *Chem. Ztrbl*, 1905, II, p. 1053.

Nous ajoutons ici que nous avons essayé la préparation du carbure de calcium d'après la méthode de Moissan en décomposant le calcium-ammonium en amidure de calcium avant le traitement par l'acétylène. Cet essai a donné des phénomènes semblables à ceux qui viennent d'être décrits.

Discussion de la décomposition.

Dans le tableau suivant nous avons calculé les chiffres trouvés dans quelques-uns de nos essais ramenés à un poids de calcium de 1 gr.

En examinant ce tableau on remarquera tout de suite que la décomposition est très variable suivant les conditions dans lesquelles elle se produit. On a l'impression que la décomposition n'est pas une décomposition simple, mais que plusieurs réactions se superposent.

Quant aux quantités de gaz dégagées on voit que le volume obtenu par chauffage augmente avec la température, tandis que le volume dégagé par action de l'eau diminue.

Chauffage à 150°		Chauffage à °C.	o/o — 0° — 760 mm.							
			dégagé par chauffage				dégagé par traitement à l'eau			
pres. atm.	vide		cc.	NH^3	C^2H^2	H^2	cc.	NH^3	C^2H^2	H^2
—	vide	150	—	—	—	—	407	4	75	21
atm	—	150	—	—	—	—	520	4	71	25
atm.	—	400	137	11	18	71	306	7	89	4
atm.	—	500	1/2	4	13	83	326	6	75	19
—	vide	600	187	2,5	0,5	97	218	19	66	15
atm.	—	700	393	—	—	—	194	6	80	14

L'ammoniac dans le gaz obtenu par chauffage provient naturellement de l'ammoniac qui est encore lié au produit à 150°. La teneur en acétylène s'explique aussi de façon analogue.

C'est cependant la teneur en hydrogène qui caractérise le gaz dégagé par chauffage, car l'hydrogène est toujours en quantité supérieure, et dans un essai nous avons même obtenu ce gaz presque pur.

En même temps que l'hydrogène se dégage le dépôt de charbon se produit. Il semble qu'il existe un rapport intime entre ces deux phénomènes.

En réalité on sait que l'acétylène chauffé aux températures peu élevées se décompose en hydrogène et en carbone amorphe.

Or, au-dessus de 150° la décomposition de l'acétylène intervient dans la décomposition de l'acétylure.

Dans les gaz recueillis après traitement par l'eau on s'explique tout naturellement la présence de l'ammoniac, de l'acétylène et de l'hydrogène en supposant que par chauffage il se forme des corps qui, traités par l'eau, donnent ces gaz.

On peut admettre que l'acétylène est due à la formation de carbure de calcium.

Pour l'ammoniac on pourrait supposer comme origine : la cyanamide de calcium — CN^2Ca — l'amidure de calcium — $(CH^2)^2Ca$ — et l'azoture de calcium — N^2Ca^3.

Cependant, il est peu probable que l'ammoniac soit dû à la cyanamide de calcium, car la décomposition par l'eau de ce corps est très lente et non immédiate comme dans nos essais.

La formation de l'amidure de calcium est très vraisemblable. Car, on prépare l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium à partir du calcium-ammonium, qui se décompose en donnant de l'amidure. On peut aussi très bien supposer la formation de l'amidure pendant la décomposition même de l'acétylure.

Mais il n'est guère vraisemblable, cependant, que l'amidure de calcium subsiste jusqu'aux températures auxquelles nous avons chauffé le produit.

Il faudrait plutôt envisager une décomposition de l'amidure en azoture et en ammoniac.

Or, en admettant que l'ammoniac dégagé par l'eau soit dû à l'azoture de calcium, on trouve encore une origine pour l'ammoniac dégagé par chauffage.

Quant à l'hydrogène dégagé par traitement à l'eau il peut-être dû au calcium libre ou à l'hydrure de calcium.

Nous avons vu que l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium se décompose avec mise en liberté de calcium. Mais, bien que nous ayons réussi à recueillir du calcium sur le tube de fer refroidi, il n'est pas vraisemblable qu'il puisse rester inattaqué dans le tube en U, car, tandis que grâce au tube de fer refroidi le métal alcalino-terreux est enlevé du centre de réaction, il reste dans le cas du tube en U dans une atmosphère de gaz actif et chaud.

Il nous semble plus vraisemblable que l'hydrogène dégagé par l'eau est dû à l'hydrure de calcium provenant éventuellement du calcium mis en liberté dans l'atmosphère riche en hydrogène.

A côté de ces réactions il y a encore la possibilité d'autres transformations, rendant la décomposition de l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium plus compliquée.

Par exemple, la dissociation du carbure de calcium peut intervenir dans la mise en liberté du calcium. Peut-être le calcium libéré est-il entièrement dû à cette dissociation. Car MM. Briner et Kuhne ont montré que, quand on chauffe le carbure de calcium industriel à 900°-1.000° pendant longtemps, il se décompose en ses éléments (1).

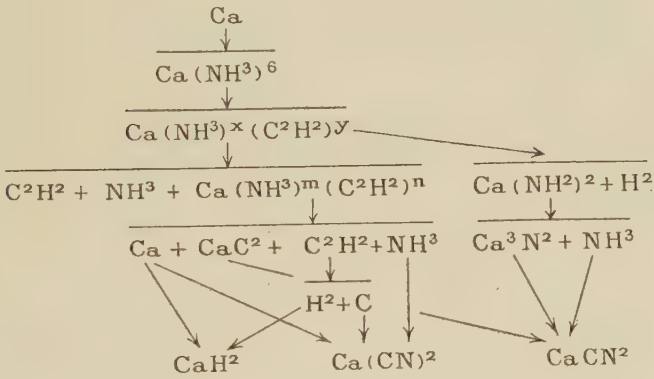
L'acétylène dégagé subit toujours une polymérisation. C'est ainsi que nos produits étaient accompagnés d'une

(1) E. Briner et A. Kuhne. *Compt. Rend.*, t. CLVI, p. 620.

odeur aromatique et que nous avons vu se condenser des petites gouttelettes d'un liquide jaunâtre dans les parties froides de nos tubes.

Enfin il faut tenir compte également des réactions donnant du cyanure de calcium et de la cyanamide ; on ne peut que faire des suppositions sur leur mécanisme.

Nous avons cherché à établir un tableau représentant d'une façon simple la décomposition de l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium. Il convient cependant de préciser que ce tableau représente la décomposition uniquement d'une façon schématique, et que le système est en réalité beaucoup plus compliqué, les réactions qui se produisent interférant l'une avec l'autre.



DEUXIÈME PARTIE

Etude sur le Calcium-Ammonium.

Les essais sur l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium qui viennent d'être décrits nous ont conduits à reprendre également l'étude du calcium-ammonium, surtout celle de sa décomposition.

Bien que nous ne soyons pas arrivés à expliquer plus profondément les réactions de l'acétylure à partir de la décomposition du calcium-ammonium, nous pouvons cependant, par suite de nos études, fournir quelques contributions à la connaissance de ce composé.

Moissan, au cours de ses recherches sur le calcium et ses composés, est le premier à avoir étudié le calcium-ammonium (1).

Il prépara le corps solide à partir du calcium cristallisé et de l'ammoniac à une température de + 15° à + 20°, et établit pour le composé, dont il décrivit les propriétés, la formule $Ca(NH^3)^4$.

Plus tard, Kraus montra que la formule du calcium-ammonium doit être écrite $Ca(NH^3)^6$ (2).

Les résultats de Kraus ont récemment été confirmés par MM. Wilhelm Biltz et Gustav F. Hüttig, qui ont établi et décomposé le système calcium-ammonium isothermiquement (3).

A propos de la préparation du calcium ammonium, Moissan indique que, si l'on opère à une température plus basse que + 15°, le calcium-ammonium solide fixe du gaz ammoniac et devient pâteux. Biltz et Hüttig ne nient pas le fait.

---

(1) H. Moissan. *Compt. Rend.*, 1898, t. CXXVII, p. 685.

(2) C. A. Kraus. *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1908, t. XXX, p. 653.

(3) W. Biltz et G. F. Hüttig. *Zeitschr. f. anorg. Chem*, 1920, t. CXIV, p. 241.

Nous avons préparé le calcium-ammonium solide à des températures variant entre + 30° et — 15°, mais n'avons jamais eu un corps plus ou moins pâteux.

Cette différence de résultat provient peut-être du calcium employé. Moissan faisait cristalliser son calcium par refroidissement d'une solution de calcium dans du sodium liquide. Biltz et Hüttig se sont servi du calcium industriel. Le métal dans les deux cas contenait alors des traces de sodium.

Nous avons employé du calcium débarrassé de sodium par distillation fractionnée dans le vide. On sait que le sodium-ammonium est liquide, et l'on pourrait peut-être en conclure que les traces de sodium dans le calcium jouent un rôle pour la fixation de l'ammoniac, donnant au calcium-ammonium l'état pâteux aux températures inférieures à + 15°.

Comme nous l'avons déjà mentionné, Moissan signale + 20° comme la limite supérieure de température pour la formation du métal ammonium.

Nous avons pu réaliser sa préparation à des températures voisines de +30°, grâce à une surpression d'environ 35 mm., et nous n'avons aucune raison de penser qu'elle ne marche pas aux températures encore plus élevées.

Biltz et Hüttig indiquent que le calcium en morceaux n'absorbe pas l'ammoniac à 0° et à 87 mm. de pression et que, même avec le calcium très divisé et avec de l'ammoniac sous une surpression allant jusqu'à une atmosphère, l'attaque n'est pas très vive.

Pour nos préparations, nous n'avons pas employé le calcium divisé, mais en cristaux, et pour un de nos essais fait à une température supérieure à + 20°, nous nous sommes même servi de calcium industriel, qui, ayant été fondu, était devenu très compact (Voir la photo fig. 4 petit cylindre dans le pèse-filtre à gauche).

Le calcium-ammonium a été identifié soit à l'aide des analyses (traitement par l'eau), soit d'après les phénomènes de coloration indiqués par les travaux antérieurs : rouge doré

pour l'hexamine de calcium — $Ca(NH^3)^6$ — bleu, plus ou moins foncé pour celui-ci avec de l'ammoniac en excès, blanc pour le produit de décomposition $Ca(NH^2)^2$ — amidure de calcium).

Quant à la décomposition du calcium-ammonium, elle peut se produire de différentes façons : sous la pression du

Fig. 4.

gaz dégagé, ou en enlevant l'ammoniac lié au calcium en faisant le vide au-dessus du corps.

La première décomposition est déjà signalée par Moissan, qui dit que le calcium-ammonium se décompose en donnant l'amidure de calcium en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène et de l'ammoniac.

M. Kraus a donné l'équation à partir de l'hexamine :

$$Ca(NH^3)^6 = Ca(NH^2)^2 + NH^3 + H^2$$

Nos analyses de gaz ont vérifié ces résultats de M. Kraus. Mais, alors que Moissan indique la décomposition comme

très facile, nous avons constaté que, s'il est vrai que la réaction commence tout de suite, il persiste cependant après chauffage à 200° des traces bleues dans l'amidure.

La décomposition effectuée dans le vide nous semble plus intéressante.

Moissan constate que, si l'on porte le calcium-ammonium à la température de 30° dans le vide, l'ammoniac se dégage complètement, et il reste dans le tube un mélange d'amidure de calcium et de calcium métallique, d'une couleur blanche en poudre cristalline.

Biltz et Hüttig arrivent aussi à enlever l'ammoniac et à obtenir le métal très divisé d'une couleur grise. Ils opèrent à basse température, vers 0°.

Nous avons repris l'étude de cette décomposition dans le vide, et avons constaté qu'en élevant la température, on peut avoir une décomposition du calcium-ammonium d'une façon explosive, avec incandescence et dégagement de chaleur assez grand pour briser un appareil de verre ordinaire. Le pyrex résiste. Cette décomposition, croyons-nous, n'avait jamais été observée auparavant, peut-être à cause de l'emploi du verre ordinaire qui, en général, se brise au moment de la réaction.

L'explosion a lieu avec un dégagement de gaz hydrogène. En même temps, il y a formation d'hydrure et d'azoture de calcium. Les deux corps ont été reconnus par le gaz qu'ils dégagent quand on les traite par l'eau : l'azoture donne de l'ammoniac et l'hydrure donne de l'hydrogène. L'hydrogène pourrait aussi se dégager à partir du calcium libre ; mais cela ne nous paraît pas vraisemblable, parce qu'il faudrait admettre que du calcium à l'état incandescent puisse rester inattaqué en présence d'hydrogène en excès. D'ailleurs, on aperçoit nettement des fragments ayant l'aspect de la chaux vive, qui constituent l'hydrure, à côté d'une poussière jaune qui est de l'azoture.

La décomposition explosive ne se produit pas toujours à

la même température. Nous l'avons réalisée à 34°, 51°, 58°, 60°, 100°.

La différence de température s'explique par la différence de pression au moment de l'explosion. En réalité, une de nos recherches semble confirmer cette opinion : un dégagement brusque de gaz, qui avait eu lieu à un moment où la pompe à vide fonctionnait faiblement, a été arrêté, et nous avons eu l'explosion véritable à une température plus élevée, quand le vide fut à nouveau convenable.

Quand les produits de la décomposition explosive sont traités par l'eau, on remarque que le gaz se dégage en deux portions. Le gaz qui se dégage immédiatement est formé d'hydrogène et d'ammoniac, le premier en quantité supérieure. On recueille ce gaz et on arrive à obtenir un bon vide dans l'appareil, puis, après quelque temps, commence à froid un nouveau dégagement, très lent, de gaz ammoniac.

Ce dégagement retardé — qui peut facilement passer inaperçu — pourrait s'expliquer par la formation d'un premier enduit superficiel de chaux, peu perméable, qui isolerait momentanément certaines particules d'azoture.

Seulement, si cela était exact, la couche qui entoure l'azoture ne devrait pas toujours en renfermer la même quantité, tandis que le gaz dégagé au début, a toujours à peu près la même composition. Nous avons trouvé :

Explosion à	Gaz dégagé au début par traitement à l'eau	
34°	30,6 o/o NH^3	69,4 o/o H^2
51°	33,6 »	66,4 »
58°	32,3 »	67,7 »
60°	33,3 »	66,7 »

Par conséquent, le dégagement paraît être dû à l'azoture et à l'hydrure en proportions constantes, ce qui ne permet

pas d'admettre l'existence d'une couche plus ou moins étendue.

On peut également supposer la formation d'un corps, difficilement attaquable par l'eau en dégageant de l'ammoniac.

Cette dernière hypothèse ne nous satisfait pas plus que la première.

Quant à la décomposition explosive, nous avons cherché à l'expliquer par différentes hypothèses.

Biltz et Hüttig arrivent à enlever tout l'ammoniac du calcium-ammonium préparé à basse température en travaillant dans le vide et sans élever la température au-dessus de celle du laboratoire. Ils obtiennent un calcium très divisé. L'existence d'un corps $Ca(NH^3)^6$ paraît être prouvée par Kraus, Biltz et Hüttig — existence que nous avons d'ailleurs confirmée par sa décomposition. On peut donc supposer que, sous une pression très faible et au-dessus d'une certaine limite de température, le calcium libre, très divisé, absorbe l'azote et l'hydrogène de l'ammoniac de l'hexamine.

Une autre hypothèse est également vraisemblable, celle de la décomposition spontanée d'un calcium-ammonium peu stable, en azoture et hydrure de calcium. Le cas le plus simple serait le suivant : $2Ca^2(NH^3) = Ca^3N^2 + CaH^2 + 2H^2$.

Il faut alors admettre l'existence d'une série de composés entre le calcium et l'ammoniac, car le composé $Ca(NH^3)^6$ est déjà bien défini, et le calcium-ammonium de Moissan — — $Ca(NH^3)^4$ — dont il a montré la composition par synthèses et par analyses, peut être rangé sans difficulté sous la dénomination générale de calcium-ammonium.

L'existence de séries de composés comme celle-là n'est pas sans parallèle en chimie. Ainsi on a trouvé que l'iode avec l'ammoniac peut fournir des corps de formules :

$$2NH^3 2I$$
$$3NH^3 2I$$
$$4NH^3 2I$$
$$5NH^3 2I$$

pour lesquels la quantité d'ammoniac contenue dans les composés augmente quand la température de préparation s'abaisse (1).

Pareillement Biltz et Hüttig à 0° ont trouvé pour le calcium-ammonium la formule $(NH^3)^6Ca$, Moissan entre 15° et 20° a reconnu le corps $(NH^3)^4Ca$, et aux températures encore plus élevées, nous avons montré l'existence possible de composés encore plus pauvres en ammoniac.

En ce qui concerne la partie expérimentale, nous avons travaillé sans aucune interruption, et dans un appareil entièrement en verre, les différentes parties de celui-ci étant liées les unes aux autres par des soudures. Voici les détails d'un essai : Un poids déterminé de calcium, fractionné dans le vide, est placé dans un tube en U de pyrex qui est d'abord rempli d'ammoniac sec et pur. Le tube en U, de la même construction que celui employé pour l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium, est fermé au chalumeau. L'ammoniac arrive par une des branches du tube, et après avoir passé sur le calcium il sort par la chute d'une pompe à mercure. Le calcium-ammonium se forme très rapidement en augmentant de volume et en dégageant de la chaleur. Le courant d'ammoniac est arrêté après avoir agi sur une quantité de calcium d'environ 0 g. 1 pendant à peu près 3 heures. Ensuite, on fait le vide à l'aide d'une pompe à vide de Gaede, et on maintient le vide en chauffant le tube en U au moyen d'un bain-marie. Au moment où l'explosion se produit, on tourne le robinet conduisant à la pompe Gaede, et on recueille le gaz dégagé par la trompe à mercure. Ayant enlevé tout ce gaz, on coupe la communication avec l'appareil à ammoniac, on soude sur cette branche libérée du tube en U un entonnoir qui est rempli d'eau distillée et bouillie.

---

(1) Gmelin-Kraut, *Handbuch der anorganischen Chemie*, t. II, p. 380.

On introduit l'eau par le robinet; la réaction avec les produits d'explosion se fait immédiatement, et enfin, on recueille les gaz dégagés à l'aide de la trompe.

Après quelques heures, on peut commencer à recueillir le gaz provenant du dégagement lent.

TROISIÈME PARTIE

Etude de la formation du carbure de calcium à partir de ses éléments.

Préparation par chauffage dans le four à résistance.

On vient de voir que nous n'avons pas pu obtenir le carbure de calcium pur à partir de l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium.

D'après les indications trouvées dans la littérature, on ne peut pas non plus avoir un produit chimiquement pur par les méthodes employées dans l'industrie : réduction de la chaux ou du carbonate de calcium par du charbon. Du reste, nous n'étions pas outillé pour ce genre de recherches, nous avons donc entrepris l'étude de la préparation du carbure à partir de ses éléments.

Wöhler a montré qu'un alliage de calcium et de zinc chauffé aux températures élevées avec du charbon donne une combinaison entre le calcium et le carbone, qui dégage de l'acétylène quand on le traite par l'eau (1). Mais Wöhler n'a pas poursuivi l'étude de cette question.

Moissan a le premier reconnu la formation du carbure de calcium à partir de ses éléments d'une façon indiscutable.

Il a montré la combinaison directe du calcium et du carbone en chauffant au rouge le calcium métallique et le carbone amorphe dans un creuset de porcelaine (2).

D'autre part, il a indiqué que, quand on électrolyse du chlorure de calcium fondu — ou un mélange de chlorure de calcium et de fluorure de calcium — dans un creuset de charbon, qui en même temps sert de cathode, le calcium

(1) Wöhler, *Ann.* 1862, t. CXXIV, p. 220.
(2) Moissan, *Compt. Rend.*, 1898, t. CXXVII, p. 917.

métallique précipité sur la cathode forme du carbure de calcium avec celle-ci (1). Le carbure est ici formé à une température qui ne dépasse guère 650° ; seulement, la quantité obtenue est extrêmement faible.

Enfin, Knecht (2) a montré que si l'on chauffe un morceau de calcium métallique placé sur du charbon de bois jusqu'à ce que le calcium s'enflamme, celui-ci pénètre dans le charbon en formant du carbure de calcium.

Par ces méthodes on ne peut évidemment pas obtenir le carbure pur. Quand on se souvient de la facilité avec laquelle le calcium se combine avec les autres éléments aussitôt que la température s'élève à 200°-300°, on comprend que — dans les conditions précitées — on ne peut pas éviter la formation de l'oxyde et du nitrure, même si l'on opère avec des matières premières très pures.

Pour cette raison, nous avons considéré comme indispensable d'éviter l'influence de l'atmosphère, et nous avons travaillé dans le vide, dans un gaz inactif, ou sous la pression de la vapeur de calcium.

Le calcium employé était du calcium industriel débarrassé de sa couche d'oxyde.

Comme carbone nous nous sommes servi du charbon de sucre ou du noir de fumée, calciné au rouge dans un courant de chlore.

Le calcium a toujours été employé en grand excès, et pour provoquer un contact intime, entre les corps réagissants, nous l'avons quelquefois percé de petits trous dans lesquels nous avons placé le charbon.

Les essais dans le vide et dans un gaz inactif (argon) ont été faits en plaçant les matières premières dans l'appareil que nous avons déjà employé pour la distillation du calcium dans le vide (3).

---

(1) Moissan, *Compt Rend.*, 1904, t. CXXXVIII, p. 661.
(2) Knecht, *Ber.*, 1908, t. XLI, p. 498.
(3) *Thèse*, p. 6.

Tout d'abord, nous avons constaté qu'il n'y a pas de réaction appréciable entre le calcium métallique et le charbon libre au-dessous du point de fusion du métal. Ainsi nous avons chauffé 2 g. de charbon et 8 g. de calcium à une température d'environ 700° pendant 50 heures sans remarquer aucune carburation du calcium.

Moissan a trouvé qu'il peut se former du carbure à 650°. Mais il faut se souvenir que le calcium agissant dans ce cas-là porte une charge électrique, et se combine au moment où il se décharge.

Dès qu'on dépasse le point de fusion du calcium, on a formation de carbure. Mais la distillation du calcium s'effectue beaucoup plus vite que la réaction. Le résultat est alors qu'on distille le calcium, tandis que le charbon, renfermant des traces de carbure de calcium, reste dans le tube de fer.

C'est pour diminuer la vitesse de distillation du calcium que nous avons rempli l'appareil d'un gaz inactif. Nous avons employé de l'argon, qui a été soigneusement purifié par passage sur de la tournure de calcium chauffé à 500°, qui retient des impuretés, telles que l'azote et l'hydrogène.

Dans ce cas, le tube de quartz correspond avec l'atmosphère extérieure au moyen d'un tube de verre, d'une longueur de 90 cm., qui traverse le bouchon et débouche sous le mercure. L'essai est ainsi fait à peu près sous la pression atmosphérique.

Il semble cependant qu'une atmosphère d'argon à cette pression empêche la distillation du calcium à son point de fusion, d'une façon très appréciable, car nous avons chauffé pendant 6 heures à 800°-850° sans recueillir de calcium sur notre tube de fer refroidi.

Donc, bien que le calcium ait fondu (il était très déformé), on n'a pas obtenu d'atmosphère de calcium dans l'appareil. Comme la quantité de carbure obtenue après ce long chauffage était aussi faible qu'avant, nous avons pensé que la com-

binaison de carbone et de calcium se ferait plus rapidement en faisant agir le métal à l'état de vapeur.

Préparation sous la pression de calcium à l'état de vapeur.

Dans le but de réaliser cette condition, nous avons employé le dispositif suivant :

Un tube de fer, d'une épaisseur de 1 mm., d'une longueur de 10 cm. et d'un diamètre de 2 cm , est fermé à une extrémité par un fond soudé. On introduit du charbon et un excès de calcium. On place ensuite le tube dans l'eau ou on l'entoure d'une étoffe humide — et on ferme à l'aide d'une rondelle de fer l'autre extrémité du tube — que l'on soude également d'une manière autogène. Cette rondelle est percée d'un trou de 2 mm. environ de diamètre et munie d'un tube de fer de même diamètre et d'une longueur de 15 à 20 cm. Il y a ainsi communication entre l'atmosphère et l'intérieur du tube pendant qu'on soude, et la soudure, par conséquent, peut être faite sans aucune fuite.

On met ensuite l'appareil en communication avec la pompe à vide au moyen d'un tube de verre fixé avec du mastic Golaz au tube du bouchon. Ce tube de verre porte un étranglement. On fait le vide, on chauffe à 600° pour enlever les gaz occlus, et on ferme au chalumeau à la hauteur de l'étranglement. Pour fermer définitivement, on chauffe le tube de fer adapté au bouchon au rouge vif sur une longueur d'environ 3-4 cm., et on l'aplatit à coups de marteau. Pendant cette opération, le morceau de tube de verre — qui a servi pour faire le vide — est refroidi pour éviter la fusion du mastic.

De cette manière on a enfermé les matières premières de telle façon qu'elles peuvent réagir aux températures assez élevées pour maintenir le calcium à l'état de vapeur.

Le tube de fer fermé est ensuite placé dans le tube de quartz qu'on a déjà employé. On maintient aussi le vide dans celui-ci pendant le chauffage, et on travaille alors avec

un double vide dans l'appareil. En définitive, tout le dispositif se résume dans la figure suivante :

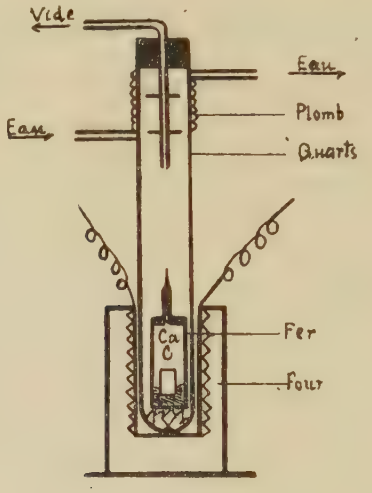


Fig. 5.

Dans cet appareil nous avons réussi la préparation du carbure, bien qu'il ne se présente pas sous l'aspect attendu.

La formation commence — comme nous l'avons déjà indiqué — dès qu'on a du calcium sous forme de vapeur, mais naturellement, la vitesse de réaction augmente avec la température.

Cependant la vitesse de réaction n'est pas très grande aux températures relativement basses. Ainsi, en employant 5 g. de calcium et 2 g. de charbon chauffés à 850°-875° pendant 17 heures, il est resté encore 7 o/o de charbon qui n'a pas réagi. Et, avec 11 g. de calcium et 5 g. de charbon chauffés à 1025°-1050° pendant 10 heures, il est resté 1,5 o/o de charbon libre. Après avoir chauffé 14 g. de calcium et 4 g. de charbon à 925°-975° pendant 45 heures, nous sommes cependant arrivés à obtenir un carbure qui ne renfermait pas de charbon libre.

Le calcium en excès se sépare nettement du carbure formant une couche métallique à la partie supérieure du tube. S'il en reste de petites quantités dans le carbure, il suffit de chauffer le produit dans l'appareil dont nous nous sommes servi pour la distillation du calcium. Alors l'excès de calcium se condense sur le tube refroidi, et il nous reste le carbure pur.

On pourrait donc croire que nous sommes arrivés à notre but ; malheureusement, le carbure obtenu se distingue du carbure pur, décrit antérieurement, parce qu'il est complètement noir.

Ce carbure, qui est aussi noir que le noir de fumée, se décompose avec rapidité dans l'air en dégageant de l'acétylène. Il se transforme en une chaux d'une couleur beaucoup plus blanche que celle qui provient du carbure industriel.

La couleur noire ne peut pas être due au charbon libre. Car nous avons préparé du carbure où tout le charbon avait réagi, et il était aussi noir. D'ailleurs, dans les cas où notre carbure contenait encore du charbon, nous l'avons comparé avec celui du commerce. Nous avons trouvé que le carbure grisâtre de l'industrie renferme, au moins, une quantité de charbon libre double de celle de notre carbure noir. Le carbure du commerce peut contenir jusqu'à 6 o/o de charbon libre. Celui dont nous nous sommes servi pour faire la comparaison contenait 2,4 o/o de charbon, tandis que notre produit noir n'en renfermait que 1,5 o/o.

Cependant, l'analyse montre que notre carbure renferme une quantité notable de fer — qui provient naturellement du tube de fer. Tandis que le carbure du commerce renferme de 0,2 à 0,9 o/o de Fer, notre carbure en contient de 0,2 à 1,6 o/o.

D'autre part Moissan a montré que la présence de fer, même en faible quantité, donne au carbure une coloration foncée (1).

(1) H. Moissan. *Compt. Rend.*, 1908, t. CXXVII, p 917.

Attribuant donc la couleur noire à la présence du fer nous avons essayé de nous débarrasser du fer en plaçant le mélange dans un tube en alundum, que nous enfermons ensuite dans le tube de fer. Cependant, après avoir chauffé pendant 8 heures 3 g. 5 de calcium et 1 g. 5 de charbon à 950°, nous avons constaté, que le carbure formé — qui ne contient que les faibles traces de fer provenant du calcium — est aussi noir que précédemment, même les morceaux qui ne renferment pas du tout de charbon libre.

L'analyse montre cependant que le carbure obtenu contient de l'aluminium, qui, comme le fer, pourrait peut-être causer la coloration.

D'un autre côté, il est tout de même étonnant qu'une teneur de 0,2 à 1,6 o/o de fer puisse donner une coloration si forte au produit ; nous avons examiné de plus près les raisons pour lesquelles on attribue la couleur blanche au carbure de calcium pur, couleur que nous avons également cru constater dans les cas où il s'agissait d'une formation de faibles quantités de carbure.

Moissan, qui avait d'abord cru que le carbure de calcium avait une coloration brune, a plus tard constaté que le produit pur se compose de cristaux blancs et transparents.

D'autre part, si l'on regarde ses indications sur ce sujet, on remarque que son carbure pur est toujours préparé dans l'atmosphère. Il paraît alors très difficile d'éviter la formation de l'oxyde blanc.

En outre, il semble qu'il n'a pas analysé le carbure pur par la quantité d'acétylène qu'il dégage sous l'action de l'eau. Il semble s'être contenté d'examiner le corps au microscope après avoir constaté qualitativement qu'il dégageait exclusivement de l'acétylène par traitement à l'eau.

Enfin, le carbure de calcium qu'il a employé pour préparer du carbure foncé à partir du carbure blanc en ajoutant du fer, est celui provenant de la décomposition de l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium. Dans la première par-

tie de ce travail nous avons montré que ce procédé ne donne pas un carbure pur.

Par conséquent, rien ne prouve d'une façon certaine que le carbure de calcium soit un produit blanc.

Il nous semble logique de tirer de nos expériences les conclusions suivantes :

Si le carbure de calcium primitivement blanc, peut prendre une teinte plus ou moins foncée sous l'influence de traces de fer, cette coloration peut également être provoquée par d'autres métaux, très divisés, par exemple par de l'aluminium.

Ou, même si l'on conserve l'opinion que la couleur du carbure de calcium est blanche, on pourrait envisager qu'il en existe une variété noire, prenant naissance dans les conditions spéciales où nous avons fait notre préparation.

Par exemple, il est possible que le carbure très divisé paraisse noir de même que beaucoup de métaux sous ce même état physique.

A propos de la préparation du carbure dans un tube en alundum, il faut ajouter que le produit ainsi obtenu est moins pur que par les autres procédés; le calcium en effet réagit sur l'alundum en mettant en liberté de l'aluminium. Le carbure de calcium est alors souillé de charbon, d'oxyde de calcium, d'aluminium, ce dernier à l'état métallique et sous la forme de carbure jaune.

Nous ne pensons pas que la réduction de l'alumine fondue par le calcium ait jamais été signalée.

Préparation dans l'arc électrique.

Nous avons aussi fait quelques essais sur l'union directe du calcium et du charbon dans l'arc électrique.

Nous avons pris des ballons en pyrex de 700 et 3.000 cm^3 que nous avons munis de tubes latéraux pour l'introduction de baguettes en graphite Acheson. Ces baguettes sont fixées

sur l'extrémité de tiges en cuivre, qui traversent des bouchons en caoutchouc fermant les tubes latéraux. Les bouchons en caoutchouc permettent une certaine mobilité aux baguettes en graphite. L'introduction de ces dernières par l'intermédiaire de cuivre diminue beaucoup l'action de la chaleur sur les bouchons.

Par le col du ballon on introduit une baguette de fer qui porte un morceau de calcium, fixé directement ou placé dans une capsule faite en une matière convenable (par ex. du fer ou du quartz). Le calcium peut aussi être placé dans un creuset de fer, intérieurement refroidi par l'eau.

Nous avons fait nos essais dans le vide ou sous une pression de 20 cm. d'un gaz inerte, l'argon.

Entre la baguette de graphite et le morceau de calcium nous avons établi l'arc. Le courant passe d'une baguette au calcium et du calcium à l'autre baguette. Par l'attaque, des particules sont violemment projetées dans le ballon, dont les parois se couvrent d'une couche, noire en cas de vide, blanche en cas d'argon. Le morceau de calcium fond par la chaleur au moins partiellement, mais la transformation en carbure n'est que superficielle.

L'appareil s'échauffe beaucoup sous l'action de l'arc, et il faut faire passer le courant pendant peu de temps et recommencer à différentes reprises.

La couche noire sur les parois du ballon devient grise dans une atmosphère humide. Si l'on y introduit du chlorure cuivreux ammoniacal on a la réaction de l'acétylène. Si l'on traite la couche par l'acide chlorhydrique il reste du charbon insoluble. Les particules projetées sont donc constituées par du carbure de calcium, du charbon et probablement aussi par du calcium. La couche blanche fournit aussi la réaction de l'acétylène, mais ne renferme pas de charbon.

Il nous semblait que le carbure de calcium formé par la première attaque sur le calcium était noir. Mais cette couleur peut aussi s'expliquer par un excès de charbon au point con-

sidéré. Après, on voit sur le morceau de calcium des masses fondues renfermant un excès de calcium.

Les meilleurs résultats ont été obtenus dans le creuset refroidi. On opère ici en réalité dans un creuset de calcium, car les parois froides du creuset de fer se recouvrent d'une couche de calcium solide, tandis que le métal reste fondu au milieu, c'est-à-dire à l'endroit où l'arc jaillit.

Bien qu'il y ait formation de carbure de calcium par la méthode citée ci-dessus, elle ne servira évidemment pas à la préparation du carbure pur en grandes quantités. Premièrement à cause des détériorations que subit l'appareil par la chaleur et qui ne permettent pas de travailler continuellement. Deuxièmement parce que la vitesse de réaction entre le calcium fondu et le charbon n'est pas assez grande pour permettre l'obtention d'un résultat avant l'échauffement exagéré de l'appareil.

QUATRIÈME PARTIE

Dissociation du carbure de calcium.

Le carbure de calcium subit, lorsqu'on le chauffe en vase clos, une transformation avec mise en liberté de carbone.

Moissan a observé ce phénomène aux hautes températures de son four, et il l'a expliqué comme une simple dissociation (1).

M. Bredig a également indiqué que le carbure de calcium devient noir par chauffage. Mais il n'attribue pas ce phénomène au carbure lui-même, seulement il l'explique par la décomposition des hydrocarbures occlus et mis en liberté (2).

Il semble aussi que la décomposition ait été observée par des industriels français, ainsi M. Friedrich — ancien directeur de la Société des produits azotés à Notre-Dame-de-Briançon — l'a expliqué comme une dissociation du carbure de calcium en ses éléments (3).

MM. Erlwein, Warth et Beutner constatent la transformation quand le carbure est chauffé entre 500° et 1.500°. Ils enferment l'échantillon dans un tube de fer, et ils chauffent le carbure soit seul, soit en présence de sels, tels que le fluorure de calcium, le chlorure de calcium et le chlorure de sodium. Mais, n'ayant pas trouvé de calcium libre après la transformation et d'autre part le produit obtenu étant encore capable de fixer de l'azote, ils n'admettent pas une dissociation simple du carbure, mais envisagent une décomposition en charbon et en un sous-carbure de calcium (4).

MM. Briner et Kuhne ont aussi étudié la transformation

(1) Moissan. *Compt. Rend.*, 1898, t. CXXVI, p. 302. Voir également thèse de M. Morel-Kahn, présentée à la Faculté des sciences à Paris 1907.

(2) Bredig. *Zeitschrift für Electrochemie*, 1907, t. XIII, p. 605.

(3) Note de MM. Briner et Kuhne. *Journal de Chimie physique*, 1914, t. XII, p. 432.

(4) Erlwein, Warth et Beutner. *Zeitschr. f. Electrochem.*, 1911, t. XVII, p. 177.

que le carbure de calcium subit par la chaleur (1). Ils ont chauffé du carbure à 900° pendant 7 à 10 heures dans l'air et dans le vide. Ils traitent ensuite le produit chauffé par l'eau et par l'acide chlorhydrique, et ils constatent qu'il se forme ainsi uniquement de l'acétylène. Ils épuisent le résidu par l'éther et par du benzène et ils ne trouvent pas d'hydrocarbures liquides ou solides. Ils constatent enfin que la poudre noire restant est constituée par du charbon pur. Ils concluent par conséquent qu'un sous-carbure de calcium ne se forme pas par la transformation du carbure, et qu'il y a simplement dissociation du carbure en ses éléments. Ils ne recueillent cependant pas de calcium qui doit être mis en liberté, mais expliquent sa disparition en admettant qu'il a réagi avec la matière constituant l'appareil.

D'un autre côté, il y a aussi des auteurs qui n'admettent pas de dissociation pour le carbure de calcium au-dessous de 1.500° (2).

Nous avons pensé que si nous pouvions montrer d'une façon indiscutable que l'on a du calcium mis en liberté, nous contribuerions à élucider la question d'un sous-carbure.

Nous avons également pensé qu'en chauffant du carbure dans le vide aux différentes températures dans les mêmes conditions en recueillant le calcium mis en liberté sur un tube refroidi, nous pourrions également fournir une contribution à l'étude de sa dissociation. Car, le poids de calcium condensé sur le tube pendant le même temps à différentes températures, toutes les autres conditions de l'expérience restant identiques, est fonction de la tension de dissociation.

Le premier appareil dont nous nous sommes servi était analogue à celui employé pour la distillation fractionnée du calcium dans le vide.

---

(1) E. Briner et A. Kuhne : *loc. cit.*
(2) De Kay-Thompson, *Met. chem. Eng.*, 1910; t. VIII, pp. 279-324.

Nous y avons chauffé 3 g. de carbure industriel à environ 1.050° pendant 18 heures, et nous avons recueilli sur le tube de fer refroidi une couche métallique et cristalline. Le métal condensé dégage de l'hydrogène quand on le traite par l'eau et fournit en solution un précipité blanc avec l'oxalate d'ammonium. C'est donc bien du calcium, provenant du carbure de calcium.

La quantité de calcium distillé était de l'ordre de plusieurs centigrammes. Mais le métal condensé étant très divisé, une partie a pris feu au contact de l'air et a échappé au dosage.

Jusqu'à 1.000° nous nous sommes servi pour le chauffage d'un four à résistance à filament de nichrome.

Pour arriver aux températures plus élevées nous avons construit un four où la résistance est formée par des baguettes de carbure de silicium. Nous avons pris un cylindre de terre réfractaire, d'une longueur de 30 cm. à peine et d'un diamètre de 8 à 10 cm. Le fond du cylindre est percé de quatre trous, d'un diamètre d'environ 1 cm 5, et son extrémité ouverte est fermée par une plaque en amiante, munie de trous correspondant à ceux du fond. La plaque en amiante est d'ailleurs percée d'une ouverture circulaire d'un diamètre d'environ 5 cm. Puis quatre baguettes de carborundum sont introduites de façon à traverser le cylindre par les petits trous. Les baguettes ont une longueur de 30 cm, un diamètre de 0 cm. 8 sauf aux extrémités où il est de 1 cm 3. Elles sont montées en parallèle.

L'isolement thermique est obtenu à l'aide de Kieselguhr, et le tout est entouré d'un cylindre de tôle de fer.

Avec 20 ampères et 115 volts nous avons facilement obtenu 1.500° dans le four. Le chauffage est très uniforme. Avec ce four nous avons fait quelques essais sur la dissociation du carbure de calcium entre 1.000° et 1.500°. Bien que nous ayons vérifié la mise en liberté du calcium nous n'avons pas réussi à obtenir des données quantitatives sur la dissociation elle-même. En dehors du phénomène de dissociation

lui-même nous avons cependant pu constater quelques faits intéressants.

Les tubes de quartz par chauffage prolongé aux températures élevées passent peu à peu à l'état cristallin (tridymite) et deviennent perméables aux gaz. En outre, même les tubes qui ne sont pas encore transformés permettent en général la diffusion des gaz aux températures supérieures à 1000°. Parmi les 7 à 8 tubes que nous avons essayés nous avons presque toujours pu maintenir un vide de l'ordre de 1/100e à 1/1000e de millimètre à 800° ou 900°. La plupart des tubes ont aussi supporté la température de 1.000°-1.100° sans laisser entrer l'air. Mais aux températures plus élevées, la perméabilité devient importante, et on ne peut généralement maintenir à l'aide de la pompe de Gaede qu'un vide de 3 à 5 mm. tout au plus. Enfin les tubes se ramollissent entre 1.450° et 1.500°.

De plus, nous avons remarqué que notre tube de fer était attaqué au cours du chauffage. Attribuant l'attaque à une formation d'un alliage entre le fer et le calcium, nous avons dissous un morceau de notre tube dans l'acide chlorhydrique légèrement dilué.

Dans la solution nous n'avons trouvé que des traces de calcium.

Il reste cependant après ce traitement une poudre noire, qui ne brûle pas dans l'air, mais qui est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud. Ce corps n'est autre chose que du carbure de fer Fe^3C.

Nous supposons que le fer a dissous du charbon provenant de la dissociation du carbure de calcium. Donc, le fer accélère cette dissociation.

En tenant compte de ces observations nous avons — pour effectuer l'étude de la dissociation — construit un autre appareil constitué par un four fonctionnant dans le vide. Nous voulions placer le carbure de calcium dans un tube en alundum, et chauffer dans le vide à l'aide d'une résistance en

fil de tungstène ou de molybdène en recueillant le calcium qui distille. A ce moment nous n'avions pas encore fait notre essai avec un tube en alundum dans le tube de fer fermé (1). Nous ne savions pas encore que l'alundum est attaqué par le calcium aux températures élevées et que, par conséquent, le tube en alundum interviendrait aussi dans la dissociation du carbure.

Cependant, notre *four à vide* avec lequel nous avons espéré pouvoir monter jusqu'à une température voisine de 2.000°, pourrait peut-être servir dans des buts autres que celui que nous poursuivions. Relativement simple, il pourrait peut-être, avec peu de changements, trouver une application dans un grand nombre de recherches à hautes températures. C'est pourquoi nous estimons qu'il est intéressant d'en faire ici une description assez complète pour permettre sa construction.

Autour d'un tube en alundum, d'une longueur de 10 cm., d'un diamètre de 3 cm. 5 et d'une épaisseur de 1 mm. 5 est enroulé du fil de tungstène d'un diamètre de 0 mm. 5. Le fil est très cassant, et il faut faire les enroulements avec la plus grande précaution.

Puis le tube est isolé à l'aide d'un ciment réfractaire d'alundum. A cause de la sensibilité du fil on sèche de façon à enlever d'abord la plus grande quantité de l'humidité introduite par le ciment en chauffant à 100° dans une étuve. Ensuite on porte le tube aux températures élevées dans le vide, en faisant passer le courant dans l'enroulement.

Comme fil de résistance on peut aussi se servir du molybdène. Seulement, avec le molybdène, qui fond à 2.550°, on ne peut pas arriver aux températures aussi élevées qu'avec le tungstène, dont le point de fusion est voisin de 3.000°.

Le tube ainsi préparé est introduit dans un ballon de pyrex d'une construction spéciale (voir fig. 6).

---

(1) *Thèse*, p. 33.

Le ballon à fond rond et d'un volume de 3 à 5 litres, est bouché par une sorte de chapeau, les deux parties étant réunies par un rodage.

Le bouchon, muni de quatre tubes latéraux, se prolonge par un tube d'un diamètre d'environ 2 cm.

Deux des tubes latéraux amènent le courant électrique. Ils ont un diamètre de 0,5 à 1 cm. et sont courbés à angle droit à une certaine distance du bouchon, l'extrémité du tube étant tournée vers le bas. Cette extrémité est traversée par un fil de tungstène, et la partie verticale est à moitié remplie de mercure pour établir le contact entre le circuit extérieur et le circuit intérieur. Le courant passe dans les enroulements du tube d'alundum par l'intermédiaire de fils de cuivre isolés, qui traversent les tubes latéraux et plongent dans le mercure. Nous avons obtenu un bon contact entre le fil de cuivre et le fil de tungstène en attachant l'un à l'autre au moyen d'un fil fin de nickel.

Les deux autres tubes latéraux du bouchon servent à l'introduction du couple thermoélectrique pour la mesure des températures.

Le gros tube supérieur est fermé par un bouchon de caoutchouc traversé par un tube de métal, refroidi intérieurement. Le tube porte à son extrémité inférieure un tube plus large que le premier et soudé à celui-ci. Ce tube doit avoir un diamètre correspondant au diamètre intérieur du tube d'alundum. Le tube refroidi sert, premièrement à recueillir des produits de réaction, deuxièmement à suspendre le tube d'alundum.

Au fond du ballon on place un dessécheur quelconque.

La communication avec la pompe à vide se fait à l'aide d'un tube soudé latéralement à un des tubes renfermant le fil de cuivre.

Pendant le chauffage tout l'appareil est refroidi par l'eau, qui coule de façon égale tout autour du ballon. Le four à vide se présente alors comme le représente la figure 6.

Ajoutons que M. Pierre Jolibois a fait des expériences avec les fours à vide à filament de tungstène et que ses résultats vont paraître prochainement (1).

Pour la mesure des températures nous avions entrepris

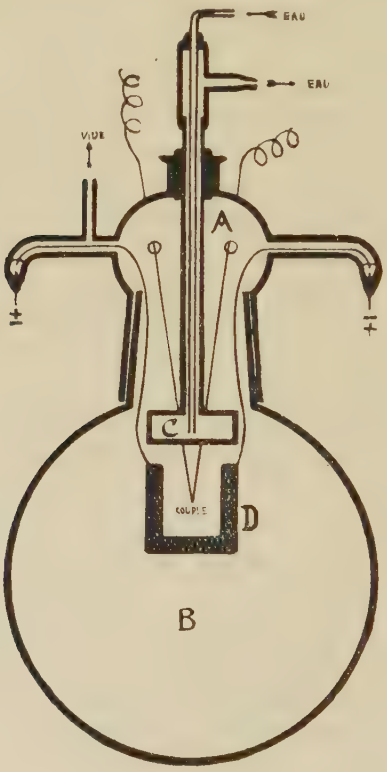


Fig. 6.

l'étude d'un *couple thermoélectrique de molybdène-tungstène*. Nous avons constaté que la force thermoélectrique de ce couple présente un maximum à une température peu éle-

(1) Communication personnelle.

vée, environ 600°, et qu'elle devient nulle à une température d'environ 1.300°.

Plus tard, nous avons appris que M. C. J. Fink a étudié un couple thermoélectrique molybdène-tungstène, et que nos résultats sur le sujet confirment les siens (1).

Pour pouvoir nous servir du couple même aux températures supérieures à 1.300°, nous n'avions eu qu'à changer ses pôles par rapport à ceux du microvoltmètre.

Ajoutons à propos du couple molybdène-tungstène, que nous avons réuni les deux fils en les tordant ensemble. Nous avons ensuite formé un circuit électrique et entre un des pôles et les extrémités des fils enroulés comme nous l'avons dit, nous avons fait jaillir des étincelles. La grande chaleur qui est de cette façon concentrée brusquement sur les extrémités des fils les a fait fondre ensemble sans que l'oxydation soit trop profonde.

Bien qu'il nous ait fallu arrêter nos essais sur la dissociation du carbure de calcium à cause des difficultés provenant des appareils — on ne connaît pas pour le moment de matière qui résiste au calcium aux températures élevées — il nous semble tout de même que nous pouvons fournir quelques contributions à la transformation subie par le carbure par chauffage.

Il ne nous paraît plus possible d'admettre avec Erlwein, Warth et Beutner, l'existence d'un sous-carbure basée sur le fait qu'ils ne trouvent pas de calcium libre après que du charbon a été libéré par dissociation. Or, nous avons pu recueillir du calcium.

La propriété du produit chauffé de fixer l'azote — comme l'ont indiqué ces auteurs — s'expliquerait par la présence de sous-composés des sels ajoutés, ou encore par le calcium libéré de ces sels, plutôt que par la présence d'un sous-carbure.

---

(1) Fink. *Chimie et Industrie*, 1920, t. III, p. 431.

Un fait d'ailleurs semble vérifier cette opinion : Erlwein, Warth et Beutner qui avaient ajouté du fluorure de calcium avant le chauffage, en ont ajouté à nouveau au carbure chauffé avant de le traiter par l'azote. Or, l'azote pourrait être aussi bien fixé par un sous-fluorure que par un sous-carbure. Notre opinion est d'ailleurs confirmée par un des essais de ces auteurs. Un carbure de calcium qui a été chauffé jusqu'à la disparition complète du carbure, n'absorbait que 2 o/o d'azote. D'après les auteurs, cette quantité d'azote était probablement déjà liée au produit avant le traitement. Mais, en ajoutant encore 10 o/o de fluorure de calcium le corps absorbait 12,5 o/o d'azote.

Or, l'absorption de l'azote semble être due au fluorure de calcium, et probablement à un sous-fluorure ou au calcium provenant de ce sous-fluorure.

Dans le cas où on ajoute du chlorure de calcium on peut faire les mêmes considérations que ci-dessus.

Rappelons que l'existence de sous-sels de calcium est très discutée. Ces sels sont admis par Moissan [1], par Borchers et Stokem [2] tandis que MM. Guntz et Bassett n'ont pas pu les obtenir à l'état pur. Ces auteurs sont par leurs expériences amenés à la conclusion que les réactions qu'ils ont obtenues sont plutôt dues à la présence d'un mélange de chaux et d'hydrure de calcium en proportions moléculaires qu'à la présence de sous-sels de calcium [3].

Si l'on ajoute au carbure du chlorure de sodium, on sera dans le cas que nous avons déjà traité dans l'introduction [4].

Nous nous rangeons ainsi à l'avis de ceux qui voient dans la transformation par chauffage du carbure de calcium une dissociation simple en ses éléments.

---

[1] Moissan. *Ann. de Chimie et de Physique*, 1899, t. XVIII, p. 306.
[2] Borchers et Stokem. *Zeitschr. f. Electrochemie*, 1902, t. IX, p. 757.
[3] Guntz et Bassett. *Bull. Soc. chim.*, 1906, t. XXXV, p. 404.
[4] *Thèse*, p. 1.

Mais tout en admettant cette dissociation on n'arrive tout de même pas à donner des chiffres expérimentaux indiscutables sur son mécanisme.

D'après la chaleur de formation exothermique du carbure de calcium constatée par Guntz et Bassett (1) la dissociation doit augmenter avec la température. Briner et Kuhne ont vérifié ce fait. Mais il paraît d'ailleurs que la vitesse de dissociation est également fortement influencée par d'autres circonstances.

Ainsi Briner et Kuhne ont trouvé que l'état de division du carbure et les conditions de chauffe jouent un rôle ; la dissociation est favorisée par la pulvérisation du carbure et par chauffage dans le vide.

Erlwein, Warth et Beutner ont trouvé que la dissociation est accélérée par la présence de sels, telles que le fluorure de calcium, le chlorure de calcium et le chlorure de sodium.

Nous avons constaté que le fer et les oxydes réfractaires interviennent dans la dissociation, ou les matières que nous employons dans la construction de nos appareils pour des travaux aux hautes températures.

C'est alors pour cela que, d'après les auteurs précédents, la décomposition du carbure augmente continuellement avec la durée de chauffage.

Ajoutons que nous avons aussi chauffé du carbure de calcium avec de l'aluminium en grains à 1.050°-1.100°. Il paraît cependant que l'aluminium n'influe pas beaucoup sur la dissociation à cette température.

Ainsi la mesure exacte de la dissociation du carbure de calcium devient très difficile, ou presque impossible.

Répétons que nos essais ont été faits avec du carbure industriel.

---

(1) Guntz et Bassett. *Compt. Rend.*, 1905, t. CXL, p. 864.

CONCLUSIONS

En résumé, voici les principaux résultats que nous avons obtenus :

On n'obtient pas le carbure de calcium pur par la décomposition par la chaleur de l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium. Même avec les produits les plus purs ce corps ne fournit qu'un carbure très impur, contenant en particulier du charbon libre, de la cyanamide, du cyanure de calcium et, probablement, de l'azoture de calcium et de l'hydrure de calcium.

Le calcium-ammonium solide se forme aussi en dehors des limites de températures indiquées jusqu'à présent dans la littérature. Ainsi nous l'avons préparé à des températures comprises entre — 15° et + 30°.

Un état pâteux du corps préparé au-dessous de + 15° provient probablement de traces de sodium dans le calcium employé.

Le calcium-ammonium peut se décomposer d'une manière explosive quand il est chauffé dans le vide, la température d'explosion dépendant du vide.

Cette explosion donne comme produits de réaction : de l'azoture de calcium, de l'hydrure de calcium et de l'hydrogène.

Il est fort probable qu'il existe une série de corps compris sous la dénomination générale de calcium-ammonium.

La réaction entre le calcium métallique et le charbon libre n'est pas appréciable au-dessous du point de fusion du métal. Dès qu'on dépasse 800° la réaction est accélérée, et elle

est surtout favorisée par l'action du calcium sous forme de vapeur.

Si l'on travaille sous la pression de la vapeur de calcium dans un tube de fer fermé, on arrive à préparer un carbure de calcium qui, même quand il se rapproche de 100 pour 100, est complètement noir. Cette coloration est peut-être la véritable couleur de ce carbure, mais il est également possible qu'elle soit due à des impuretés, en particulier du fer et de l'aluminium, ou encore à l'état très divisé du carbure.

La réduction de l'alumine fondue par le calcium est constatée.

La transformation subie par le carbure de calcium est une dissociation en ses éléments.

La formation d'un sous-carbure n'intervient pas.

Certains corps influent beaucoup sur la dissociation.

Nous avons construit un four à vide, qui, ne demandant qu'une faible intensité de courant et un voltage habituel de secteur, peut trouver des applications pour des études aux hautes températures même dans les laboratoires ne possédant pas une installation électrique spéciale.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

INTRODUCTION 1

PREMIÈRE PARTIE

Etude de la décomposition de l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium 4
Matières premières 5
Appareil et détails d'un essai 8
La décomposition de l'acétylure acétylénique ammoniacal de calcium 11
Discussion de la décomposition 14

DEUXIÈME PARTIE

Etude sur le calcium-ammonium 18

TROISIÈME PARTIE

Etude de la formation du carbure de calcium à partir de ses éléments 26
Préparation dans le four à résistance 26
Préparation sous pression de calcium à l'état de vapeur . 29
Préparation dans l'arc électrique 33

QUATRIÈME PARTIE

Dissociation du carbure de calcium 36
Le four à vide à filament molybdène-tungstène . . . 40
Le couple thermoélectrique molybdène-tungstène . . 42
CONCLUSIONS 46

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Sur la préparation des radio-éléments.

VU ET APPROUVÉ :
Strasbourg, le 31 mai 1922.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
P. MULLER.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Strasbourg, le 3 juin 1922.
Le Recteur de l'Académie de Strasbourg,
S. CHARLÉTY.

LAVAL. — IMPRIMERIE BARNÉOUD.